УДК 541.16:182

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ К РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ

М.А. Ильин, В.И. Верещагин, Д.В. Тихонов*, О.Б. Назаренко*

Томский политехнический университет
*ФГНУ Научно-исследовательский институт высоких напряжений при ТПУ
E-mail: nanolab@hvd.tpu.ru

Исследовано воздействие малых добавок (≤1 мас. %) ультрадисперсных наполнителей – AlN и Al_2O_3 на стойкость к растрескиванию полиэтилена высокого давления. Наибольшее увеличение стойкости к растрескиванию было получено для изготовленных при малых скоростях охлаждения образцов полиэтилена, наполненных AlN (0,075 мас. %).

Введение

Одной из причин быстрого разрушения изделий и конструкций из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) является их растрескивание под действием внешних механических напряжений. В то же время полиэтилен широко используется в быту, в технике, а также в высоковольтных электрофизических устройствах, работающих в условиях воздействия полей высокой напряженности, механических нагрузок, повышенных температур, при действии климатических факторов различного рода. Повысить стойкость к растрескиванию возможно при введении в полимер порошкообразных минеральных веществ, например, аэросила, мела, талька, но эффект достигается при значительных по содержанию добавках [1]. Широкому использованию данного способа препятствует отсутствие эффективных модификаторов, которые бы уже при малом содержании существенно повышали стойкость к растрескиванию и не ухудшали других характеристик полимера. С точки зрения экономической и технологической целесообразности внедрения новых модификаторов полимеров проблемой является получение композиционных материалов посредством оборудования и приемов, применяемых в настоящее время для изготовления товарной продукции в промышленности [2].

Ранее [3] было показано, что модифицированные электровзрывными ультрадисперсными порошками (УДП) Al_2O_3, AlN и Al образцы ПЭВД обладали повышенной стойкостью к растрескиванию. Следует отметить, что значительное увеличение стойкости к растрескиванию достигалось при относительно высоких степенях наполнения (3 мас. %), при которых одновременно происходило ухудшение физико-механических характеристик.

Целью данной работы было исследование стойкости к растрескиванию ПЭВД при его модифицировании малыми добавками (≤1 мас. %) ультрадисперсных порошков нитрида алюминия и оксида алюминия.

Методики экспериментов

Методика наполнения полиэтилена высокого давления ультрадисперсными нитридом и оксидом алюминия. В работе были приготовлены смеси ПЭВД+AlN и ПЭВД+Al_2O_3 с содержанием наполнителей: 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 мас. %. Нанопорошки получали на опытно-промышленной установке УДП-4Г ФГНУ «НИИ высоких напряжений», основными элементами которой являлись высоковольтный источник питания, емкостной накопитель энергии, реакционная камера, система газоснабжения, управляемый искровой разрядник [4]. Перед проведением эксперимента реакционная камера вакуумировалась и заполнялась рабочим газом: для получения УДП нитрида алюминия – азотом, оксида алюминия – аргоном с добавлением кислорода (10 об. %). Давление рабочего газа в камере составляло 1,5 атм. Электрический взрыв проводников осуществляли в режиме «быстрого взрыва» с бесконечной паузой тока. Электрический взрыв алюминиевого проводника диаметром 0,25 мм осуществляли при значении введенной энергии 1,8e_c (e_c – энергия сублимации материала проводника). Частицы УДП AlN и Al_2O_3 имели значения среднеповерхностного диаметра 0,12 и 0,01 мкм, соответственно.

В экспериментах использовался полиэтилен высокого давления марки 10803-020 ГОСТ 16337-77. Для улучшения адгезии макромолекул полиэтилена к поверхности частиц порошков, их аппретировали стеариновой кислотой. Для этого брали навеску стеариновой кислоты, равную 3 % от массы обрабатываемого порошка, и растворяли в декане, затем порошок заливали полученным раствором, суспензию обрабатывали ультразвуком для разрушения агломератов и повышения устойчивости суспензии. Обработанную суспензию высушивали на воздухе при комнатной температуре. Смешение полиэтилена с порошками проводили на двушнековом экструдере с температурами по зонам: 160, 170, 180 °С.

Для определения влияния механической и термоокислительной деструкции полиэтилена во время смешения был подвергнут переработке и полиэтилен без наполнителей.

Методы изготовления образцов для испытаний. Для определения стойкости к растрескиванию и плотности наполненного полиэтилена были использованы методы получения образцов: блочный метод (плавление и медленное охлаждение) и горячее прессование.

Блочный метод. Изготовление модельных блоков осуществлялось в пресс-форме путем плавления гранулированного полиэтилена в вакууме. Этот метод был разработан в НИИ ВН для изготовления крупногабаритных бездефектных изделий из полиэтилена. Из полученных заготовок вырезали образцы.

Технологический процесс изготовления блоков состоял из операций: подготовка пресс-формы (сборка, отчистка, футеровка) и засыпка в нее гранулированного полиэтилена, нагрев пресс-формы с полиэтиленом до заданной температуры в вакуумной печи и выдержка в течение определенного времени при заданной температуре и остаточном давлении 5...10 Па, охлаждение пресс-формы с заданной скоростью и напуск в неё воздуха, распрессовка пресс-формы.

Плавление в вакууме проводилось с целью предотвращения окислительных процессов при высоких температурах и уменьшения газовых включений в образцах. Температурный режим плавления приведен в таблице.

Таблица. *Температурный режим плавления*

Время от начала плавления, ч	0	24	32	40	46	50	56	60
T, °С	140	120	110	100	90	80	70	Отключ.

Из полученного блока нарезали ленту шириной 0,05 м и толщиной, близкой к 0,001 м, далее из этой ленты вырезали образцы для испытаний.

Горячее прессование. С помощью горячего прессования изготовление заготовок осуществляли путём плавления гранулированного полиэтилена под давлением в вакууме. Из полученных заготовок вырезали образцы, предназначенные для испытаний.

Технологический процесс изготовления образцов состоял из следующих операций: подготовка пресс-формы и засыпка в нее гранулированного полиэтилена, нагрев печи до 150 °С, установка пресс-формы с полиэтиленом в нагретую печь и выдерживание её в вакуумной печи до 137 °С в течение определённого времени, нагружение пресс-формы с постепенным охлаждением и напуск воздуха, распрессовка пресс-формы и извлечение полученной заготовки.

Плавление при давлении 5...10 Па проводилось с целью предотвращения окислительных процессов во время выдержки при повышенных температурах и для уменьшения газовых включений в образцах.

Исследование стойкости полиэтилена к растрескиванию проводилось в соответствии с ГОСТ 13518-68 по методике, изложенной в [3].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Зависимость стойкости к растрескиванию полиэтилена высокого давления от содержания модификатора – ультрадисперсного порошка AlN представлена на рис. 1.

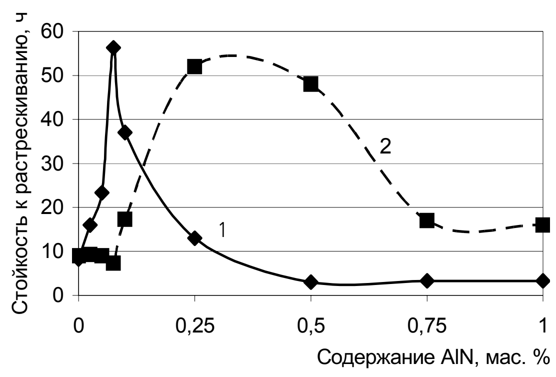


Рис. 1. *Зависимость стойкости к растрескиванию ПЭВД от содержания AlN: 1) блочный метод; 2) горячее прессование*

Согласно полученным результатам стойкость к растрескиванию ПЭВД, модифицированного ультрадисперсным порошком нитрида алюминия для образцов, полученных методом горячего прессования, значительно возрастает в диапазоне наполнения от 0,25 до 0,50 мас. %, и максимальное значение составляет 52 ч. При дальнейшем увеличении содержания AlN следует медленное снижение стойкости до 17 ч, а при содержании AlN 0,75 мас. % она стабилизируется.

Для образцов, полученных плавлением в блоке, наблюдался резкий рост стойкости к растрескиванию – от 8,3 ч для ПЭВД без добавок до 56,3 ч для ПЭВД с содержанием AlN 0,075 мас. %. С дальнейшим ростом содержания AlN до 0,5 мас. %. наблюдалось плавное снижение стойкости к растрескиванию до 3 ч, после чего этот показатель практически не изменялся.

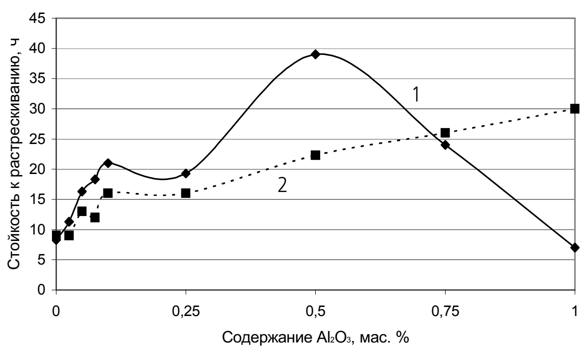


Рис. 2. *Зависимость стойкости к растрескиванию ПЭВД от содержания Al_2O_3: 1) блочный метод; 2) горячее прессование*

Зависимость стойкости к растрескиванию ПЭВД от содержания ультрадисперсного порошка оксида алюминия показала, что для образцов, полученных и методом горячего прессования и блочным методом, наполнение также привело к росту стойкости к растрескиванию.

Для блочных образцов в данном случае наблюдался рост стойкости к растрескиванию от 9 ч для ПЭВД без добавок до 39 ч при содержании 0,5 мас. % Al_2O_3, затем последовало уменьшение стойкости до 7 ч при содержании Al_2O_3 – 1 мас. %.

В случае прессованных образцов на протяжении всего диапазона с увеличением содержания наполнителя происходило увеличение стойкости к растрескиванию, которая достигала максимума – 30 ч при содержании 1 мас. % Al_2O_3.

В результате анализа зависимостей стойкости к растрескиванию ПЭВД от содержания УДП, следует, что введение УДП AlN и Al_2O_3 существенно повлияло на стойкость к растрескиванию ПЭВД, особенно в случае AlN. Стойкость к растрескиванию увеличивалась до определённого содержания наполнителя при любом методе переработки, после превышения этого содержания стойкость уменьшалась. При малых концентрациях (менее 1 мас. %) частицы УДП участвуют в формировании мелкокристаллической структуры полиэтилена, являясь центрами кристаллизации. С увеличением содержания наполнителя в ПЭВД возрастает вероятность возникновения агломератов, и структурообразующее действие наполнителя снижалось. Кроме того, при формировании сферолитов частицы наполнителя вытесняются в зону аморфной составляющей полиэтилена и выступают центрами дефектов, снижая при этом стойкость к растрескиванию.

Большая активность AlN как наполнителя может быть связана с различием полярности связей в AlN и Al_2O_3. Поскольку ПЭВД является неполярным материалом, то и лучшее взаимодействие будет иметь место между макромолекулами полиэтилена и менее полярным нитридом алюминия. При рассмотрении зависимости для ПЭВД, наполненного Al_2O_3 (прессование), можно заметить, что в исследуемом диапазоне содержаний Al_2O_3 максимальная стойкость к растрескиванию не достигнута, и для достижения максимума требуется более высокое содержание наполнителя.

Выводы

1. Введение небольших добавок ультрадисперсных порошков AlN (0,075 мас. %) и Al_2O_3 (0,25...0,5 мас. %) в полиэтилен высокого давления в несколько раз повысило его стойкость к растрескиванию. Наиболее значительный эффект модифицирования получен для материала, наполненного ультрадисперсными порошками AlN со среднеповерхностным диаметром частиц 0,12 мкм: стойкость к растрескиванию возросла в 7 раз в сравнении с полиэтиленом без добавок.
2. Более значительный эффект в увеличении стойкости к растрескиванию полиэтилена высокого давления наблюдался для образцов с добавками AlN и Al_2O_3, изготовленных при малых скоростях охлаждения (блочный метод) в сравнении с образцами, полученных при быстром охлаждении (горячее прессование)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 286 с.
2. Ревина А.А., Егорова Е.М., Кудрявцев Б.Б. Возможности применения нанотехнологий в производстве лакокрасочных материалов и покрытий // Химическая промышленность. – 2001. – № 4. – С. 28–32.
3. Филиппов П.В., Крюкова И.М. Исследование свойств наполненного полиэтилена // Современные техника и технологии: Труды VI Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых. – Томск, 2000. – С. 331–333.
4. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., Яблуновский Г.В. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 68–70.

Поступила 24.05.2006 г.